

纳米 TiC 粉末的制备研究

李世鹏, 刘志勇, 周辽奇, 刘忠侠, 王明星

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘要 分别以 Ti 和 TiO_2 粉为钛源, 石墨为碳源, 结合机械合金化及高温烧结制备出 TiC 微粉。利用 XRD、SEM 对 TiC 的成分和形貌进行了观察分析。通过对比发现, 以 TiO_2 作为钛源可得到纯度较高且粒度为纳米级的 TiC 粉末。球磨过程中原料粉末不断细化, 有助于相互扩散并加速烧结过程中 TiC 的生成。

关键词 TiC 纳米 机械合金化 烧结

中图分类号: TB383 **文献标识码**: A

Research on Preparation of Nanocrystalline TiC Powers

LI Shipeng, LIU Zhiyong, ZHOU Liaoqi, LIU Zhongxia, WANG Mingxing

(Physics Department, Key Laboratory of Materials Physics, Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract Taking Ti and TiO_2 as the titanium source respectively, and graphite as the carbon source, the nano powders of TiC are prepared by mechanical alloying and high-temperature sintering. XRD and SEM are used to analyze and observe the powders. It is found that the nano-sized TiC powders in higher purity can be easily obtained when TiO_2 is taken as the titanium source. During the ball milling process, the particle size of raw powders is decreased continuously, which is helpful for inter-diffusion and accelerating the formation of TiC during the following sinter process.

Key words TiC, nanocrystalline, mechanical alloying, sintering

0 前言

过渡金属碳化物 TiC 具有高熔点、高硬度、优良的化学稳定性和耐腐蚀性, 因而成为切削刀具、耐磨部件的优选材料^[1], 同时常被用作复合材料中的增强相^[2,3]。细化金属陶瓷中 TiC 的晶粒尺寸, 制备超细晶粒的 TiC 金属陶瓷, 可以极大地提高金属陶瓷的力学性能和稳定性^[4]。AlTiC 中间合金细化剂中的 TiC 对 Al 及其合金有着良好的细化效果^[5,6]。因此, 制备出纳米级 TiC 粉末, 通过表面改性有望进一步提高其细化效果。

机械合金化(MA)是一种制备纳米材料的有效途径。球磨过程中, 混合粉末在球和罐的反复冲击和摩擦作用下, 颗粒尺寸减小, 晶粒中产生大量缺陷, 比表面积增大, 极大地提高了反应活性。但由于过程比较复杂, 其作用机理尚未确定^[7]。

朱心昆等应用高能球磨机, 用 Ti 和 C 粉在室温下合成了 TiC 晶粒, 发现在较短时间(120min)内就可得到纳米级粉末, 据此推断 TiC 是机械碰撞诱发的自蔓延反应而非扩散形成的^[8]。Mansour Razavi 等以 Ti 和碳黑为原料, 通过高能球磨制备出了 TiC 粉末, 根据球磨过程中温度的变化推断是机械碰撞诱发的自蔓延反应^[9]。L. L. Ye 等将 Ti 粉与 C 粉混合, 通过 27h 的高能球磨合成了纳米 TiC, 根据 TiC 的内应力, 判断是由 C 原子的扩散形成的^[10]。马乃恒等对 AlTiC 粉料在高能球磨设备上的研究表明, 经 70h 的球磨后未发现有新的反应物相生成, 而只是颗粒的细化或非晶化^[11]。同样采用高能球磨, 相同的原料, 制备得到的结果则不同, 反应的机理也有所不同。而

N. J. Welham 等采用不同的原料, 以钛铁矿(TiO_2)、镁粉和石墨为原料, 经过球磨、高温退火和酸洗 3 个过程也得到了纯 TiC 纳米粉^[12]。因此, 有必要在同样的设备上对比采用不同原料制备 TiC 的结果, 分析球磨等过程的具体影响和反应机理。

本文采用常用的行星式球磨机, 分别以 Ti 和 TiO_2 粉作为钛源, 石墨为碳源, 结合机械合金化及高温烧结制备 TiC 粉末, 为采用常用的球磨设备制备纯度较高的 TiC 纳米粉末提供依据。并通过对 2 种钛源结果的对比和对中间过程的分析, 进一步确认其反应机理。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为 Ti 粉(纯度 99.4%, 粒度 350 目), TiO_2 粉(纯度 99%, 粒度 300 目), 石墨粉(纯度 99%, 粒度 300 目)和 Mg 粉(纯度 99%, 粒度 100~200 目)。

1.2 实验方法

分别按方程 $Ti+C=TiC$ 和 $TiO_2+C+2Mg=TiC+2MgO$ 将原料粉末配比后进行球磨, 采用南京大学仪器厂 QM-C1 行星式球磨机, 不锈钢磨罐和磨球, 球料比 50:1, 球磨时间 72h, 转速 260r/min。为了改善团聚以及提高出粉率, 加入 2% 的硬脂酸($C_{18}H_{36}O_2$)作为过程控制剂^[13]。

球磨后的粉末置于管式炉(天津市华北实验仪器有限公司生产的 SK-2-12 型管式电阻炉)中进行烧结, 球磨和烧结过程中都以 Ar 气保护。

1.3 分析测试

样品的物相分析采用荷兰理学 D/MAX-3B 型自动 X 射线衍射仪, Cu 靶, 加速电压 35kV, 电流 30mA。形貌分析采用 AJSM6700F-INCA-ENERGY 型扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

对 Ti 和 TiO₂ 两种钛源的原料直接进行烧结, 在 1100℃ 的条件下仍没有 TiC 相出现, 可见直接烧结制备 TiC 需要更高的温度, 常用的管式炉难以达到。对仅经过球磨过程的粉末进行 XRD 测试, 同样未发现有 TiC 的生成。

对两种钛源球磨后的粉末进行烧结, 并对 TiO₂ 作为钛源的样品在烧结后进行 HCl(5%) 酸洗。XRD 测试表明两组样品均得到了较为纯净的 TiC 粉末, 分别如图 1、图 2 所示, 两组样品无明显杂峰, 但有存在少量非晶杂质的可能。图 3、图 4 分别为 Ti 和 TiO₂ 为钛源合成 TiC 的 SEM 图像。可以看出, 以 TiO₂ 为钛源合成的 TiC 粉末粒度达到了纳米级, 颗粒大小均匀, 团聚情况较轻, 其结果明显优于以 Ti 为钛源的样品。

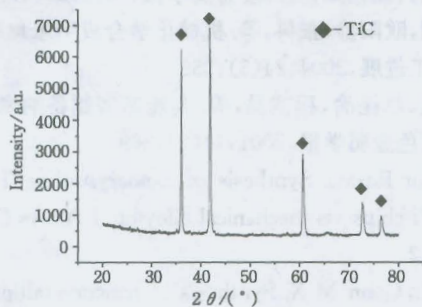


图 1 Ti 为钛源合成 TiC 的 XRD 图像

Fig. 1 XRD of TiC prepared from Ti

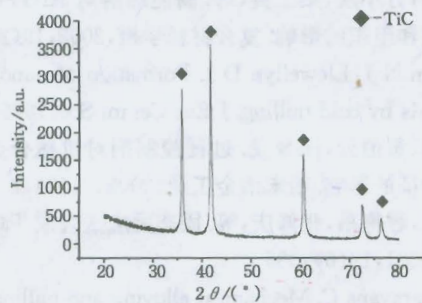


图 2 TiO₂ 为钛源合成 TiC 的 XRD 图像

Fig. 2 XRD of TiC prepared from TiO₂

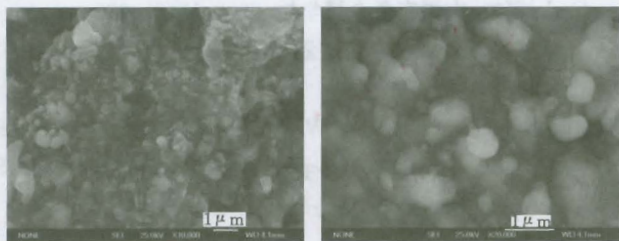


图 3 Ti 为钛源合成 TiC 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM image of TiC prepared from Ti

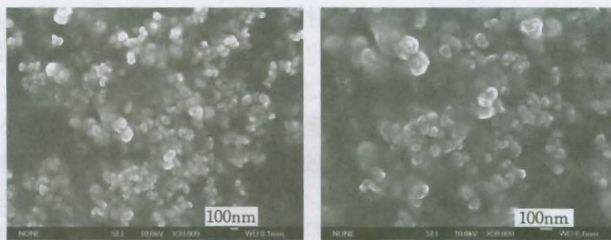


图 4 TiO₂ 为钛源合成 TiC 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM image of TiC prepared from TiO₂

2.2 球磨过程的作用

对两组样品球磨前后的粉末进行 XRD 测试, 结果如图 5 和图 6。

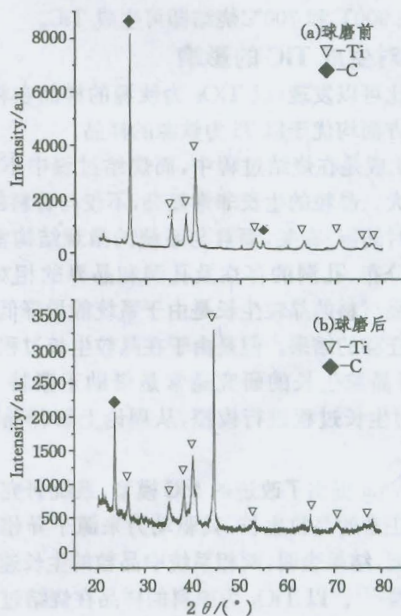


图 5 Ti+C 球磨前后的 XRD 图像

Fig. 5 XRD of Ti+C before and after milling

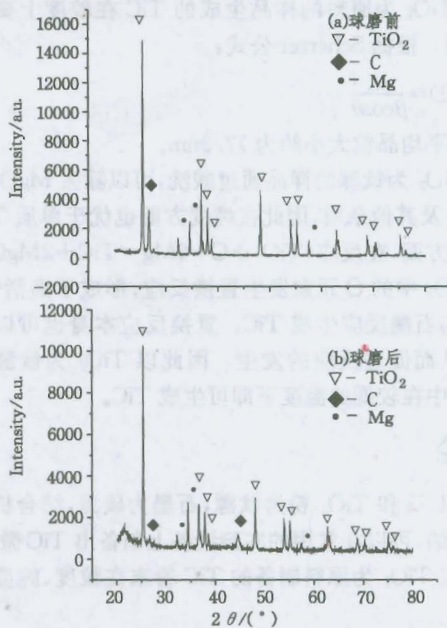


图 6 TiO₂ + C + Mg 球磨前后的 XRD 图像

Fig. 6 XRD of TiO₂ + C + Mg before and after milling

可以看出,原始粉料的衍射峰尖锐、强度高。经过球磨后粉末的衍射峰发生宽化,衍射峰的单位 and 相对强度也发生了变化,这应该是球磨导致粉末非晶化或晶型改变所致。但整个过程未发现有新相生成,未引发自蔓延反应,该结果与文献[11]结论一致。可见 TiC 的生成是在烧结过程中,球磨过程中只是粉末的细化及相互扩散。球磨过程中,在磨球撞击的作用下,粉末发生反复的变形,冷焊和破碎,内部形成了高密度的缺陷,粉末的细化产生了大量的纳米晶界。这些因素使系统的自由能提高,并使 C 存在于这些位置,形成过饱和的 Ti 及 TiO₂ 的固溶体,因此使得 C 峰有消失的趋势。形成固溶体使扩散距离大大缩短,为扩散提供了动力。这些因素可以降低反应的活化能垒,使发生反应的温度降低^[14,15]。因而以 Ti 和 TiO₂ 为钛源的样品经球磨后,分别在 900℃ 和 700℃ 烧结即可生成 TiC。

2.3 钛源对生成 TiC 的影响

通过对比可以发现,以 TiO₂ 为钛源的样品在粒度、纯度以及烧结温度方面均优于以 Ti 为钛源的样品。

TiC 的生成是在烧结过程中,而烧结过程中不可避免地会发生晶粒长大。晶粒的生长非常复杂,不仅与材料的物性、实际参数(温度、时间等)有关,而且与系统的微观结构密切相关,如晶粒尺寸的分布、孔洞的存在及孔洞和晶界的相对运动速率。通常认为多晶材料的晶粒生长是由于系统能量降低而引起表面扩散或晶界迁移的结果。但是由于在晶粒生长过程中拓扑结构的复杂性,对晶粒生长的研究通常是借助于蒙特卡罗(Monte Carlo)模型对生长过程进行模拟,从理论上解释晶粒生长还比较困难^[16,17]。

Y. G. Zheng 提出了改进的 MC 模型,系统研究了在两相恒体积系统下正常的晶粒生长,其驱动力来源于异相的界面能和同相的晶界能,结果表明,两相系统中晶粒的生长速度比单相系统中的速度慢^[18]。以 TiO₂ 为原料的样品在烧结过程中生成了 MgO 和 TiC 两相。MgO 作为一种硬质相,能有效抑制 TiC 粉末的晶粒生长,并且 MgO 的分布可以有效阻止 TiC 的团聚。因此,以 TiO₂ 为原料的样品生成的 TiC 在粒度上要优于单质 Ti 生成的。根据 Scherrer 公式:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

计算出其平均晶粒大小约为 77.3nm。

以 TiO₂ 为钛源的样品通过酸洗,可以除去 MgO、未反应的 Mg、TiO₂ 及其他杂质,因此在纯度方面也优于单质 Ti 生成的。烧结温度方面,在反应(TiO₂+C+2Mg=TiC+2MgO)过程中,Mg 与 TiO₂ 中的 O 元素发生置换反应,形成了高活性的 Ti 元素,继而与石墨反应生成 TiC。置换反应本身也可以释放一定的热量,从而促进反应的发生。因此以 TiO₂ 为钛源的样品在烧结过程中在较低的温度下即可生成 TiC。

3 结论

(1)以 Ti 和 TiO₂ 粉为钛源,石墨为碳源,结合机械合金化和高温烧结,可以在常用的实验设备上制备出 TiC 微粉。

(2)以 TiO₂ 为原料制备的 TiC 粉末在粒度、纯度和烧结温

度方面都优于单质 Ti 的。

(3)行星式球磨机的球磨过程中,主要为粉末的细化及粉末间的相互扩散,反应活性的提高,未引发自蔓延反应。

参考文献

- 1 刘阳,曾令可,胡晓力,等. 碳化钛的合成及其应用研究进展. 中国陶瓷,2002,38(5):7
- 2 陈怡元,邹正光,龙飞. 碳化钛基金属陶瓷的合成及其应用研究现状. 钛工业进展,2007,24(3):5
- 3 Rai V K, Srivastava R, Nath S K, et al. Wear in cast titanium carbide reinforced ferrous composites under dry sliding. Wear,1999,231:265
- 4 王为民,傅正义,袁润章. TiC 纳米晶粉的制备及其特性. 陶瓷学报,1998,19(2):73
- 5 Mayes C D, McCartney D G, Tatlock G J. Observations on the microstructure and performance of an Al-Ti-C grain-refining master alloy. Mater Sci Eng,1994,188:283
- 6 张柏清,马洪涛,李建国,等. Al-Ti-C 晶粒细化中间合金的组织及其晶粒细化性能. 金属学报,2000,36(4):341
- 7 杨华明,欧阳静,张科,等. 机械化学合成纳米材料的研究进展. 化工进展,2004,24(3):239
- 8 朱心昆,赵昆渝,程抱昌,等. 高能球磨制备纳米 TiC 粉末. 中国有色金属学报,2001,11(2):269
- 9 Mansour Razavi. Synthesis of nanocrystalline TiC powders from Ti chips via mechanical alloying. J Alloys Comp,2007,436:142
- 10 Ye L L, Quan M X. Synthesis of nanocrystalline TiC powders by mechanical alloying. Nanostruct Mater,1995,5(1):25
- 11 马乃恒,方小汉,梁工英,等. 高能球磨对 Al-Ti-C 粉料混合物粒度和组织的影响. 复合材料学报,2002,19(2):33
- 12 Welham N J, Llewellyn D J. Formation of nanometric hard materials by cold milling. J Eur Ceram Soc,1999,19:2833
- 13 范景莲,黄伯云,汪登龙. 过程控制剂对机械合金化过程与粉末特征的影响. 粉末冶金工业,2002,12(2):7
- 14 朱心昆,程抱昌,张修庆,等. 固态反应法合成 TiC. 粉末冶金技术,2001,19(6):335
- 15 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Prog Mater Sci,2001,46:1
- 16 王海东,张海,李海亮,等. 焙烧过程晶粒生长的 Monte Carlo 模拟. 中国有色金属学报,2007,17(6):990
- 17 王海东,张海. 晶粒生长的蒙特卡罗模拟研究进展. 材料导报,2007,21(2):72
- 18 Zheng Y G, Lu C, Mai Y W. Model-based simulation of normal grain growth in a two-phase nanostructured system. Sci Techn Adv Mater,2006,7:812